

CINETICA DI INVECCHIAMENTO DI LEGHE DI ALLUMINIO ULTRAFINI

G. Angella, P. Bassani, A. Tuissi, D. Ripamonti, M. Vedani

Due leghe di alluminio appartenenti al sistema Al-Mg-Si, nella composizione di riferimento e con aggiunta di Sc, sono state sottoposte, dopo solubilizzazione, a deformazioni plastiche severe tramite tecnica ECAP, in modo da ottenere un significativo affinamento del grano. L'aggiunta di Sc non ha influenzato il meccanismo di formazione di grani ultrafini.

Tramite analisi calorimetriche e osservazioni con microscopio elettronico a trasmissione è stata studiata la cinetica di precipitazione e l'evoluzione microstrutturale nei due materiali, in funzione della composizione chimica e della deformazione accumulata. L'aggiunta di Sc non modifica in maniera sostanziale le cinetiche di precipitazione, mentre è in grado di inibire fenomeni di ricristallizzazione che, nella lega di riferimento, si manifestano tra i 315°C e i 360°C in funzione della deformazione accumulata.

PAROLE CHIAVE: alluminio e leghe, precipitazioni, trattamenti termomeccanici

INTRODUZIONE

Le leghe Al-Mg-Si della serie 6xxx sono leghe da trattamento termico a media resistenza, impiegate in diversi settori e in particolare in campo automobilistico. Il rafforzamento per precipitazione di seconde fasi contenenti principalmente Mg e Si a partire da una soluzione solida sovrassatura (SSSS) è il principale meccanismo agente.

Una buona parte di queste leghe è caratterizzata da un contenuto di Si superiore a quello necessario per la formazione di Mg₂Si. Questo accorgimento permette di aumentare e di accelerare la risposta all'invecchiamento.

Nelle leghe contenenti eccesso di Si, la sequenza di precipitazione è la seguente [1-9]:

SSSS → cluster separati di Si e Mg → zone di Guinier-Preston → β'' (coerente), particelle di Si → β' (in diverse varianti, semicoerente) → Si (morfologia prismatica) → β (cubica, placchette)

I precipitati β' e β'' sono fasi metastabili, precursori della fase stabile β. Le caratteristiche cristallografiche e morfologiche dei precipitati sono riassunte in Tab. 1. Il valore del rapporto Mg/Si nei precipitati aumenta a mano a mano che la sequenza di precipitazione procede: si può quindi osservare che i precipitati metastabili sono arricchiti in Si. Questo spiega perché le leghe con eccesso di silicio formino precipitati di silicio [9]. Le condizioni di invecchiamento ottimale sono legate alla presenza di particelle β'' [3,5,6].

In aggiunta a queste seconde fasi possono formarsi altri tipi di

Fase	Struttura cristallografica/morfologia	Parametri reticolari [nm]			Rapporto Mg:Si (at.) nella lega con eccesso di Si
		a	b	c	
β''	Monoclinica / aghiforme (needle)	0,616	0,616	0,710 γ = 82°	1,00 1,20 ~1
		0,714	0,658	0,405 γ = 75°	
		1,534	0,405	0,683 γ = 106°	
		1,516	0,405	0,674 γ = 105,3°	
β'	Esagonale / cilindrica (rod)	0,705	-	0,405	0,44
Tipo-A	Esagonale	0,405	-	0,670	0,28 (40% at. Al)
Tipo-B	Ortorombico	0,684	0,793	0,405	0,40 (40% at. Al)
Tipo-C	Esagonale / cilindrica, aghiforme	1,04	-	0,405	0,83
β	Cubica / cilindrica, cubica	0,639	-	-	2,13
Si	Cubica / particelle prismatiche	0,543	-	-	-

G. Angella, P. Bassani, A. Tuissi
CNR IENI
D. Ripamonti, M. Vedani
Politecnico di Milano

▲
Tab. 1

Fasi presenti in leghe Al-Mg-Si [9].
Phases occurring in Al-Mg-Si alloys.

	Mg	Si	Fe	Mn	Zr	Sc	Al	Eccesso di Si (*)
Al-Mg-Si-Zr	0,34	0,51	0,16	0,014	0,10	-	bal.	0,27
Al-Mg-Si-Zr/Sc	0,36	0,50	0,14	0,013	0,10	0,12	bal.	0,26

▲
Tab. 2

Composizione chimica (percentuale in massa) delle leghe indagate.

(*) Eccesso di Si calcolato come: $[\%Si_{(massa)}] - \{ [\%Mg_{(massa)}] / 1,73 + 0,25 \cdot [\%Fe_{(massa)}] \}$ [2].

Chemical composition (mass%) of the investigated alloys

(*) Excess of Si calculated as: $[\%Si_{(mass)}] - \{ [\%Mg_{(mass)}] / 1,73 + 0,25 \cdot [\%Fe_{(mass)}] \}$ [2].

precipitati in stadi avanzati di invecchiamento. Il precipitato denominato tipo-B, che appare insieme con i β' , viene poi sostituito dai precipitati tipo-A e tipo-C.

La sequenza e la cinetica di precipitazione possono essere fortemente influenzate dalla presenza di elevate deformazioni plastiche a freddo precedenti brevi solubilizzazioni [6,10]. Questo effetto è stato spiegato ipotizzando che la lavorazione possa aumentare la densità di difetti nel cristallo in modo da influenzare la velocità di diffusione del Si.

Anche la sequenza di precipitazione può essere fortemente modificata quando vengono imposte deformazioni plastiche severe (SPD) grazie alle quali i grani cristallini possono raggiungere dimensioni ultrafini (nell'ordine di 100 nm). Ad esempio, in leghe binarie Al-1,7%Cu sottoposte a ECAP (Equal Channel Angular Pressing) [11], durante l'invecchiamento a 100°C è inibita la formazione di alcune fasi metastabili come le zone di Guinier-Preston e il precipitato θ'' , mentre precipitano direttamente le fasi θ' (preferenzialmente in prossimità di dislocazioni) e θ (a bordo grano). Anche in questo caso, la spiegazione è da ricercare nella variazione della velocità di diffusione del Cu che non permette la formazione di tutte le fasi metastabili. Un altro effetto molto rilevante è l'accelerazione della cinetica di precipitazione, il che suggerisce la possibilità di effettuare invecchiamenti a temperature relativamente basse [12,13].

In una lega commerciale Al-Mg-Si sottoposta a ECAP [14], precedenti analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) e osservazioni al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) avevano già evidenziato, in seguito a invecchiamenti a diverse temperature, la formazione molto anticipata dei precipitati metastabili β'' e β' e la parziale soppressione della fase stabile β .

La possibilità di migliorare significativamente le proprietà meccaniche tramite SPD seguite da trattamento termico deve essere considerata tenendo presente la necessità di aumentare la stabilità della struttura ultrafine, ad esempio ostacolando la ricristallizzazione. Una via promettente per raggiungere questo scopo è quella di aggiungere in lega elementi che formano dispersoidi stabili. Particolarmente efficace si è rivelata l'aggiunta di Sc, che forma il precipitato coerente Al₃Sc (struttura cristallina L1₂), in grado di mantenere la struttura ottenuta dopo la deformazione anche per mantenimenti a temperature elevate [15-18]. L'aggiunta di Sc fa sì che tutti i processi attivati termicamente che causano una riduzione della densità di dislocazioni comportino principalmente il recupero del materiale e non la sua ricristallizzazione. L'effetto dello Sc è accresciuto dalla contemporanea presenza di Zr, che dà origine a precipitati complessi Al₃(Sc,Zr_{1-x}). Questa sinergia è dovuta a più motivi. Durante la solidificazione, lo Zr tende a porsi al centro delle dendriti, mentre lo Sc segrega ai bordi delle dendriti. Ciò evita la presenza di zone prive di precipitati (PFZ), che favoriscono la ricristallizzazione [19,20]. In favore dell'im-

piego combinato di Sc e Zr gioca anche la rapida cinetica di precipitazione dell'Al₃Sc (molto maggiore di quella dell'Al₃Zr), e l'elevata velocità di diffusione dello Sc nella matrice, che porterebbe a un veloce accrescimento dei dispersoidi Al₃Sc [21].

Alcune ricerche hanno dimostrato che leghe Al-Mg-Sc/Zr, con concentrazioni di Mg in peso comprese tra l'1% e il 6%, possono essere sottoposte a SPD per ottenere un affinamento del grano molto spinto. La microstruttura così ottenuta risulta termicamente stabile fino a 500°C [22-26]. Questa caratteristica rende possibile deformare in regime di superplasticità queste leghe, specialmente per velocità di deformazioni elevate [17, 27, 28].

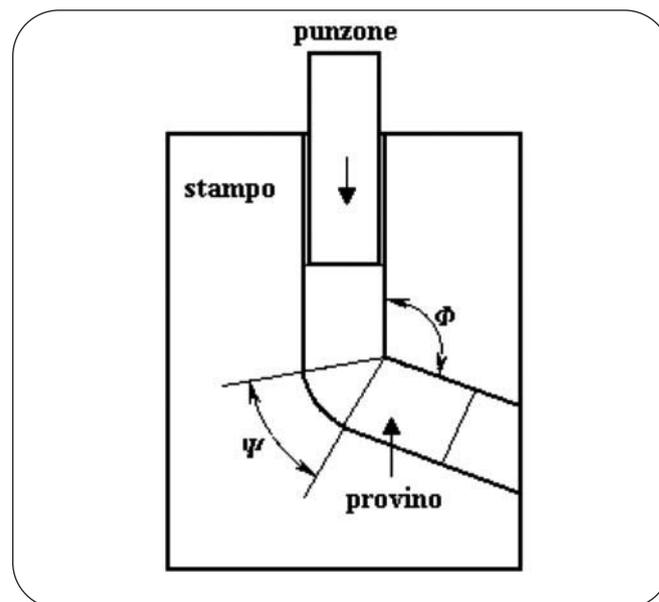
Lo scopo di questo lavoro è stato quello di valutare la cinetica di invecchiamento di una lega Al-Mg-Si in funzione della deformazione indotta tramite tecnica ECAP e della presenza di Sc.

MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Sono state analizzate due leghe sperimentali Al-Mg-Si-Zr, fornite come barre estruse di 10 mm di diametro. La composizione chimica è riportata in Tab. 2.

La prima è una lega sperimentale con composizione simile alla lega 6082 standard con un'aggiunta dello 0,10% di Zr, mentre la seconda contiene un'ulteriore aggiunta dello 0,12% di Sc.

Dalle barre sono stati ricavati provini lunghi circa 100 mm,



▲
Fig. 1

Geometria dello stampo per ECAP.

Schematic diagram of an ECAP die.

solubilizzati a 530°C in un forno a muffola per 1,5 h, quindi temprati in acqua e conservati a -5°C per evitare fenomeni di invecchiamento naturale.

I provini sono stati sottoposti a ECAP a temperatura ambiente; i valori caratteristici degli angoli dello stampo (Fig. 1) sono $\Phi = 90^\circ$ e $\psi = 20^\circ$.

Questa configurazione permette ad ogni passaggio della billetta nello stampo di imporre una deformazione teorica equivalente di 1,05, calcolata tramite l'Eq. 1 [29]:

$$\text{Eq. 1} \quad \varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(2 \cdot \cot \left(\frac{\Psi}{2} + \frac{\Phi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Psi}{2} + \frac{\Phi}{2} \right) \right)$$

La deformazione accumulata in N passaggi si ottiene moltiplicando per N la deformazione teorica calcolata con l'Eq. 1.

I campioni sono stati sottoposti fino a sei passaggi ECAP seguendo la cosiddetta "route C", quindi con rotazioni di 180° per ogni passo, cioè fino ad accumulare una deformazione totale di 6,3.

L'evoluzione della microstruttura e le cinetiche di precipitazione sono state analizzate tramite microscopio elettronico a trasmissione (TEM). I provini sono stati ricavati longitudinalmente all'asse del campione. L'assottigliamento è stato ottenuto tramite un sistema di elettrolucidatura a doppio getto, utilizzando una soluzione di acido nitrico (30%) e metanolo a -35°C, con una tensione di 18 V.

Sono state eseguite analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) per evidenziare l'influenza delle SPD sulla precipitazione durante l'invecchiamento. Le analisi sono state condotte a diverse velocità (da 5°C/min fino a 30°C/min) su campioni di massa pari a circa 70 mg in atmosfera inerte (azoto). Gli effetti dovuti a eventi termici sono stati evidenziati sottraendo una linea di base ottenuta eseguendo prove su campioni di alluminio ad elevata purezza approssimativamente della stessa massa.

Ulteriori osservazioni TEM sono state eseguite su campioni sottoposti a ECAP e quindi a rampe DSC interrotte in corrispondenza dei picchi principali.

I dati ricavati dalle prove di calorimetria sono stati analizzati utilizzando l'analisi isoconversionale, che permette di valutare i parametri di Arrhenius di una reazione indipendentemente dal modello di reazione [30-33]. Secondo il metodo di Kissinger, i dati ricavati per diverse velocità di riscaldamento per ogni condizione possono essere analizzati a partire dall'equazione fondamentale della cinetica (Eq. 2).

$$\text{(Eq. 2)} \quad d\alpha/dt = k(T) \cdot f(\alpha)$$

dove t , α , $k(T)$, $f(\alpha)$ rappresentano rispettivamente il tempo, la frazione di avanzamento della reazione, la costante di velocità e il modello di reazione. $k(T)$ si esprime generalmente con l'equazione di Arrhenius (Eq. 3):

$$\text{(Eq. 3)} \quad k(T) = A \exp(-E_a/RT)$$

dove A , E_a , R indicano il fattore pre-esponenziale, l'energia di attivazione e la costante universale dei gas rispettivamente.

Nel caso di prove condotte a velocità di riscaldamento costante si può ottenere la seguente relazione (Eq. 4):

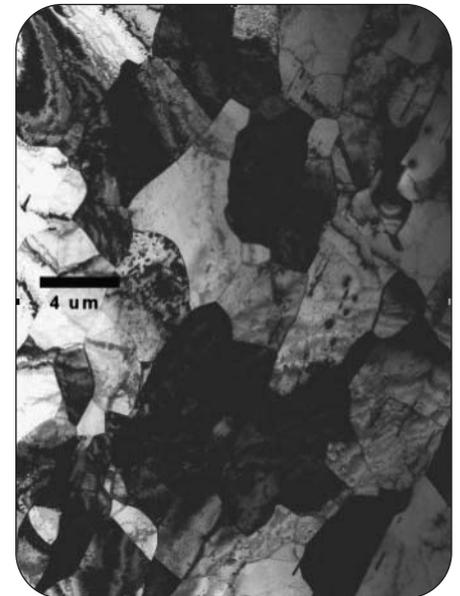
$$\text{(Eq. 4)} \quad \ln(T_p^2/\Phi) + E_a/RT_p = \text{constant}$$

dove Φ e T_p rappresentano la velocità di riscaldamento e la temperatura di picco di un evento termico. L'Eq. 4 stabilisce una relazione lineare tra $\ln(T_p^2/\Phi)$ e $1/T_p$, suggerendo una rapida strada per la determinazione dell'energia di attivazione.

RISULTATI

Le microstrutture delle due leghe dopo la solubilizzazione sono riprodotte nelle micrografie ottiche di Fig. 2. La lega Al-Mg-Si-Zr mostra una struttura completamente ricristallizzata, mentre la lega con aggiunta di Sc mantiene, anche dopo solubilizzazione, la struttura a grani allungati sviluppatasi durante l'estrusione.

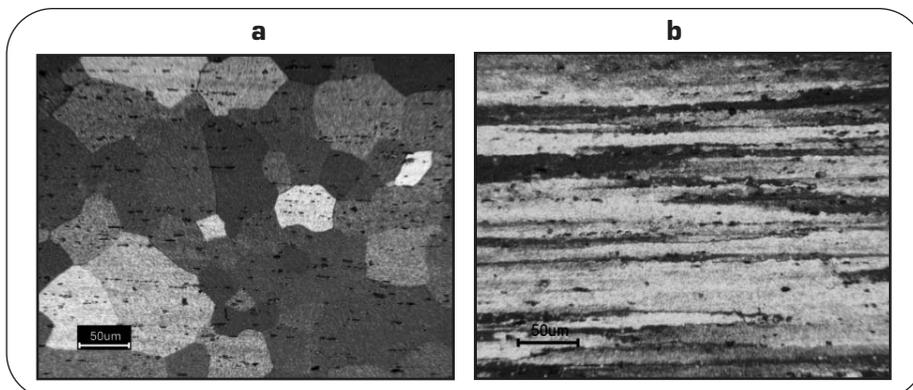
Le osservazioni TEM mostrano una struttura con ben definiti bordi grani e sottograin al cui interno non sono presenti dislocazioni (in Fig. 3 è mostrata una micrografia TEM per la lega con Sc).



▲
Fig. 3

Micrografia TEM della lega Al-Mg-Si-Zr/Sc dopo solubilizzazione. Grani e sottograin residui della lavorazione plastica precedente sono liberi da dislocazioni.

TEM micrograph of Al-Mg-Si-Zr/Sc after solution treatment. Grain and subgrain resulting from previous hot working are dislocations-free.



▲
Fig. 2

Micrografia ottica delle leghe solubilizzate (sezioni longitudinali). a) Al-Mg-Si-Zr; (b) Al-Mg-Si-Zr/Sc.

Optical micrograph of longitudinal section of solubilized a) Al-Mg-Si-Zr alloy and b) Al-Mg-Si-Zr/Sc alloy.

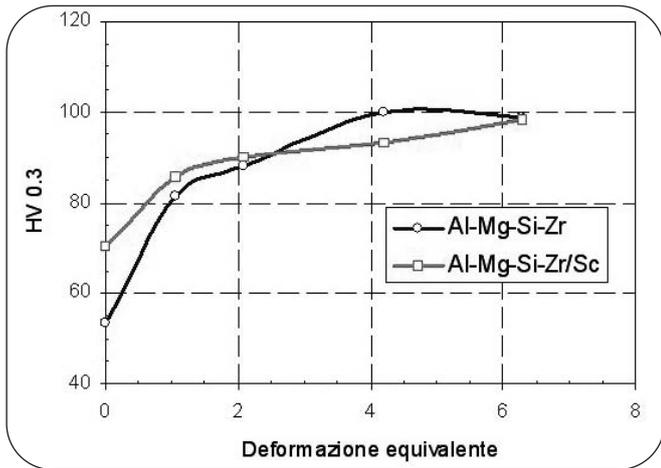


Fig. 4

Andamento della microdurezza Vickers in funzione della deformazione equivalente accumulata.
Evolution of microhardness as a function of equivalent strain by ECAP.

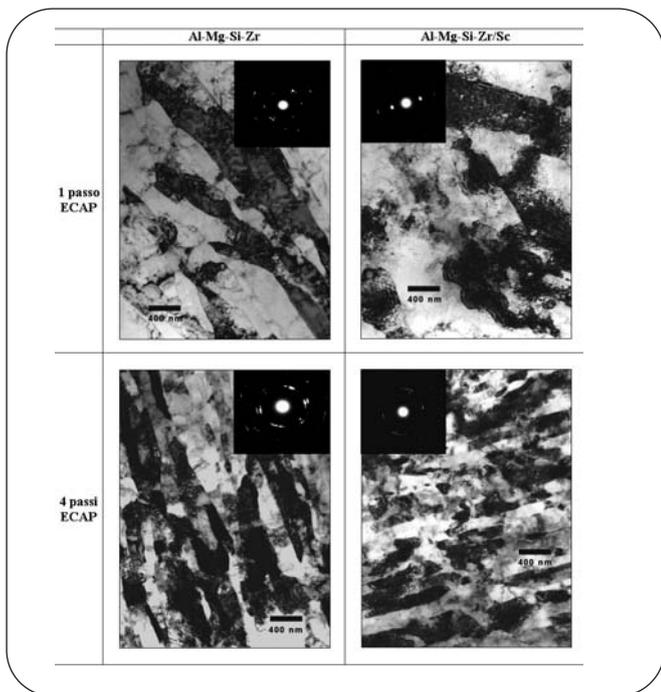


Fig. 5

Micrografie TEM e relative figure di diffrazione per le leghe Al-Mg-Si-Zr e Al-Mg-Si-Zr/Sc.
TEM micrographs and diffraction figures for Al-Mg-Si-Zr and Al-Mg-Si-Zr/Sc alloys.

L'evoluzione della microstruttura nelle due leghe a causa della progressiva deformazione per ECAP porta a un aumento di durezza delle due leghe (Fig. 4). Sebbene la lega con Sc sembri avere una durezza iniziale maggiore, l'andamento della durezza già dopo il primo passo ECAP diventa simile per entrambe le leghe, indipendentemente dalla presenza dello Sc. Questo fatto è coerente con quanto osservato al TEM: si può notare nelle micrografie di Fig. 5 quanto simile sia per entrambe le leghe l'evoluzione della microstruttura. In entrambi i casi lo sviluppo

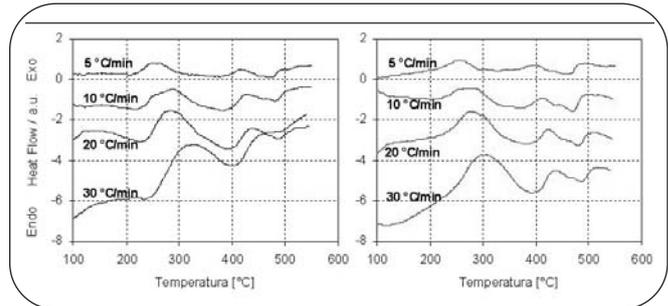


Fig. 6

Tracciati DSC per la lega Al-Mg-Si-Zr (a sinistra) e per la lega Al-Mg-Si-Zr/Sc (a destra) su materiale solubilizzato non deformato.
Heat flow curves for solution-treated undeformed Al-Mg-Si-Zr alloy (on the left) and Al-Mg-Si-Zr/Sc alloy (on the right).

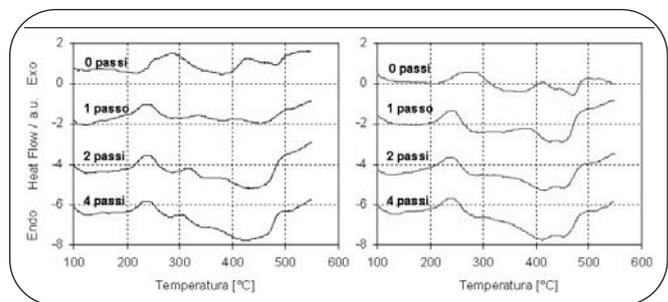


Fig. 7

Tracciati DSC della lega Al-Mg-Si-Zr (a sinistra) e della lega Al-Mg-Si-Zr/Sc (a destra) in funzione del numero di passi ECAP.
Velocità di riscaldamento: 10 °C/min.
Heat flow curves for solution-treated Al-Mg-Si-Zr alloy (on the left) and Al-Mg-Si-Zr/Sc alloy (on the right) for different ECAP passes. Heating Rate: 10 °C/min.

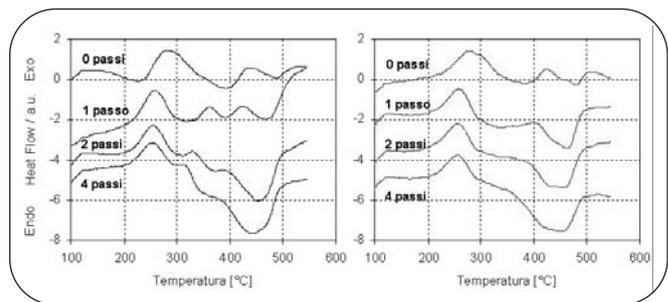
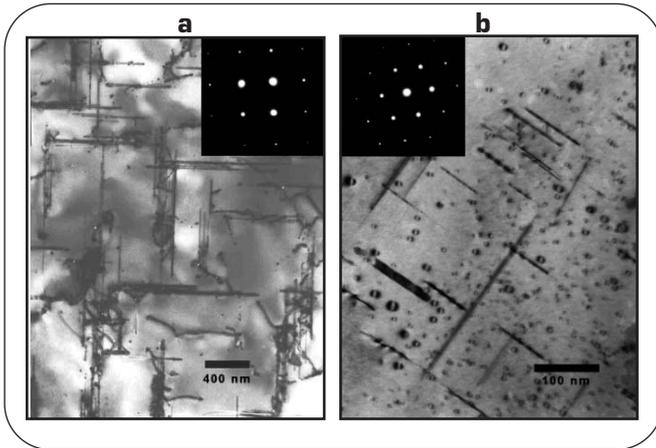


Fig. 8

Tracciati DSC della lega Al-Mg-Si-Zr (a sinistra) e della lega Al-Mg-Si-Zr/Sc (a destra) in funzione del numero di passi ECAP.
Velocità di riscaldamento: 20 °C/min.
Heat flow curves for solution-treated Al-Mg-Si-Zr alloy (on the left) and Al-Mg-Si-Zr/Sc alloy (on the right) for different ECAP passes. Heating Rate: 20 °C/min.

di una struttura a grani ultrafini è in accordo con quanto noto dalla letteratura in proposito [34-36]. Nei materiali sottoposti a un passaggio ECAP si osserva la formazione di bande parallele di sottograni di larghezza pari a qualche centinaio di nanometri. Al procedere della deformazione aumenta il disallineamento dei sottograni: dopo quattro passi ECAP, le figure di diffrazione mostrano spot allungati, quasi a formare una figura ad anelli tipica di un policristallo. Dopo più di quattro passi ha luogo un ulteriore aumento del disallineamento, con

▲
Fig. 9

Micrografie TEM delle leghe dopo solubilizzazione e riscaldamento fino a 350°C con velocità di 20°C/min. (a): lega Al-Mg-Si-Zr, asse di zona [001]; (b) lega Al-Mg-Si-Zr/Sc, asse di zona [011].

TEM micrographs of the alloys after solution treatment and heating up to 350°C (heating rate 20°C/min) [a]: Al-Mg-Si-Zr alloy (zone axis [001]); [b]: Al-Mg-Si-Zr/Sc alloy (zone axis [011]).

conseguente sviluppo di una struttura equiassica di grani con dimensioni submicrometriche e bordi grano ad alto angolo.

Per ogni condizione di deformazione e per entrambi i materiali sono state eseguite analisi DSC con quattro diverse velocità di riscaldamento (5, 10, 20 e 30°C/min). In Fig. 6 sono mostrati i risultati delle analisi DSC condotte sulle leghe solubilizzate non deformate. Le migliori risoluzioni dei picchi sono state ottenute con le velocità di riscaldamento intermedie: l'effetto della deformazione da ECAP sarà quindi evidenziato con riferimento a questi dati. In Fig. 7 e Fig. 8 sono riportate le curve ottenute alle velocità di 10 e 20°C/min.

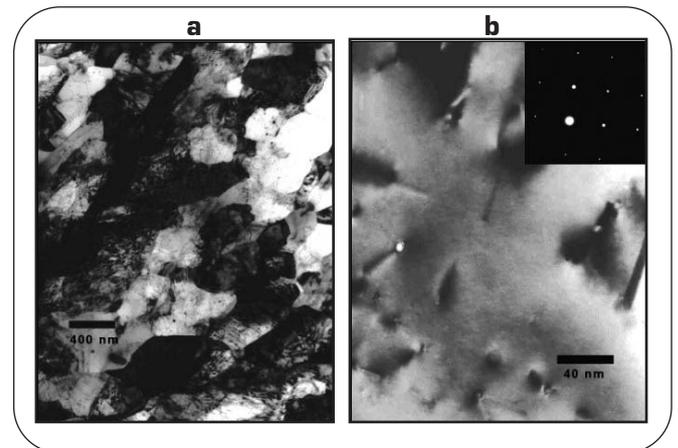
I tracciati DSC possono essere interpretati alla luce di dati pubblicati in letteratura riguardanti leghe Al-Mg-Si con eccesso di Si [2,3,5,6,8,10]. L'ampio picco esotermico (rivolto verso l'alto nei grafici) a circa 270°C va interpretato come la parziale sovrapposizione di due picchi corrispondenti alla precipitazione di β'' e di β' alle temperature di 250°C e 280°C rispettivamente. Il picco endotermico di dissoluzione di queste fasi appare a circa 380°C. La fase di equilibrio β precipita in corrispondenza del picco esotermico a 420°C, per poi dissolversi a circa 470°C-480°C.

L'effetto del processo ECAP è visibile sulla forma e sulla posizione dei picchi. Il picco di formazione delle fasi metastabili risulta, già dopo il primo passaggio, molto più stretto e la temperatura di picco risulta minore, circa 240°C, indipendentemente da ulteriori deformazioni e indipendentemente dalla presenza di Sc.

La precipitazione della fase stabile risulta invece avvenire a temperature via via più basse, rispetto ai 420°C della lega non sottoposta a ECAP, all'aumentare della deformazione imposta, e contemporaneamente l'intensità del picco diminuisce. Infine, nella lega priva di Sc, si osserva l'apparizione di un picco alla temperatura di 310°C-340°C per i provini sottoposti a ECAP. All'aumentare della deformazione imposta, la temperatura di picco diminuisce mentre l'area sottesa al picco stesso pare aumentare. La microstruttura di entrambe le leghe solubilizzate e portate alla temperatura di 350°C alla velocità di 20°C/min - overrosia in corrispondenza del primo picco - è rappresentata nelle micrografie TEM di Fig. 9. Si possono osservare aghi (needle) di β'' e β' allineati secondo la direzione $\langle 100 \rangle_{Al}$. La lega contenente Sc mostra un grande numero di dispersoidi coerenti $Al_3(Sc,Zr)_{1-x}$.

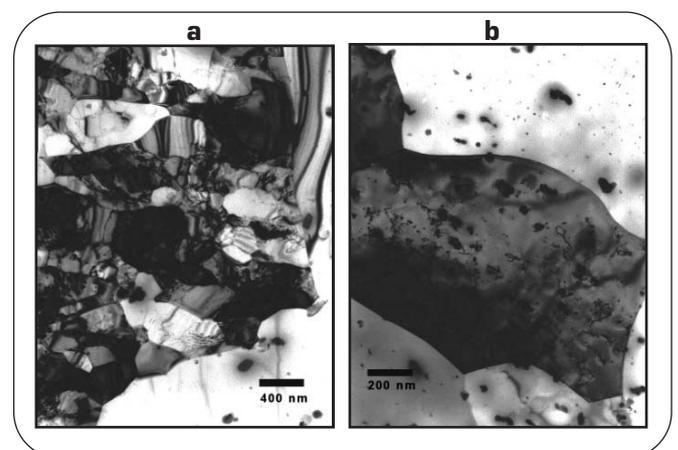
L'introduzione dell'invecchiamento fino a 300°C su materiali sottoposti a quattro passi ECAP ha dato luogo nella lega con aggiunta di Sc alle strutture mostrate in Fig. 10. Non si evidenziano alterazioni significative nella dimensioni dei grani ultrafini sviluppati dopo la deformazione plastica severa. I precipitati mostrano la stessa forma ad ago e la stessa relazione cristallografica con la matrice di alluminio, ma sembrano essere presenti in frazioni volumetriche ridotte e con dimensioni minori.

I tracciati DSC della lega Al-Mg-Si-Zr sottoposta a ECAP mostrano un picco nell'intervallo di temperatura 310-340°C. Nelle micrografie TEM di Fig. 11 sono rappresentate le strutture lega subito prima dell'inizio del picco (Fig. 11-a) e subito dopo la fine (Fig. 11-b). Il confronto chiarisce che il picco esotermico è dovuto a un processo di ricristallizzazione.

▲
Fig. 10

Lega Al-Mg-Si-Zr/Sc dopo solubilizzazione, quattro passi ECAP e invecchiamento fino a 300°C con velocità di riscaldamento di 20°C/min. (a) struttura dei grani (b) morfologia dei precipitati. Asse di zona: [001].

Structure of the Al-Mg-Si-Zr alloy after solution treatment, ECAP processing to four passes and aging up to 300°C (heating rate: 20°C/min). (a): grain structure (b): precipitate morphology (zone axis: [001]).

▲
Fig. 11

Lega Al-Mg-Si-Zr dopo solubilizzazione, quattro passaggi ECAP e riscaldamento fino a 280°C (a) e fino a 350°C (b)

Structure of the Al-Mg-Si-Zr alloy after solution treatment, ECAP processing to four passes and aging up to (a) 280°C and (b) 300°C.

	Passi ECAP	Al-Mg-Si-Zr				Al-Mg-Si-Zr/Sc			
		0	1	2	4	0	1	2	4
β''/β'	T_p (5°C/min) [°C]	253,4	225,3	229,3	228,3	255,2	226,5	224,0	224,7
	T_p (10°C/min) [°C]	288,3	235,8	237,6	239,7	283,2	243,1	237,4	239,8
	T_p (20°C/min) [°C]	283,7	257,6	255,4	254,5	275,7	257,6	255,3	255,0
	T_p (30°C/min) [°C]	312,9	267,9	266,6	267,0	295,8	273,9	265,8	267,6
	E_a [kJ/mol]	71,9	84,7	96,7	95,7	101,7	78,9	85,8	86,2
	R	0,84	0,98	0,97	0,98	0,85	0,99	0,99	0,99
β	T_p (5°C/min) [°C]	414,9	389,0	362,5	362,6	400,2	381,7	350,2	315,8
	T_p (10°C/min) [°C]	424,1	414,5	385,8	369,4	413,2	385,9	357,9	349,1
	T_p (20°C/min) [°C]	432,8	424,5	403,8	385,0	422,4	402,8	388,1	359,8
	T_p (30°C/min) [°C]	446,4	430,4	411,9	401,9	432,2	417,9	394,2	385,5
	E_a [kJ/mol]	223,8	166,7	138,0	162,5	215,8	150,7	103,8	75,3
	R	0,98	0,99	0,99	0,94	0,99	0,95	0,96	0,94
RX	T_p (5°C/min) [°C]		328,2	303,1	301,1				
	T_p (10°C/min) [°C]		335,4	319,4	308,5				
	T_p (20°C/min) [°C]		359,5	332,8	318,4				
	T_p (30°C/min) [°C]		363,6	342,9	330,5				
	E_a [kJ/mol]		129,9	124,7	132,7				
	R		0,95	0,99	0,98				

Tab. 3

Temperature di picco ed energie di attivazione per la precipitazione di β''/β' , β e per la ricristallizzazione (RX) ricavate dalle prove DSC.

Peak temperatures and activation energies evaluated from DSC scans for β''/β' and β precipitation and for recrystallization (RX).

I dati ricavati dalle prove di DSC sono riassunti in Tab. 3. Sono riportate le temperature di picco associate alle precipitazioni delle fasi β''/β' e β e alla ricristallizzazione per le velocità di riscaldamento di 10 e 20°C/min. Le energie di attivazione sono calcolate considerando l'Eq. 4. È indicato anche il valore del coefficiente di regressione R.

Osservando le tabelle e i grafici di Fig. 12 si può notare come la temperatura del picco associato alla precipitazione delle fasi metastabili diminuisca sensibilmente dopo il primo passo ECAP, per mantenersi poi quasi costante all'aumentare della deformazione imposta. I valori delle energie di attivazione indicati per le leghe allo stato solubilizzato vanno considerati con cautela perché il picco rappresenta due eventi termici che nella presente analisi non sono stati separati. Inoltre, in alcuni tra-

ciati sono stati riscontrati problemi nell'identificazione della baseline. Questi fatti spiegano il basso valore di R ottenuto.

Per quanto riguarda invece il picco associato alla precipitazione della fase stabile Mg_2Si , il grafico di Fig. 13 dimostra che esso risulta anticipato al crescere dei passi ECAP e, in corrispondenza della diminuzione della temperatura di picco, diminuisce anche l'energia di attivazione.

È opportuno notare come nella lega contenente Sc la precipitazione della fase β avviene sistematicamente a temperature inferiori e con energie di attivazione minori.

Si osserva infine come il picco di ricristallizzazione mostrato dalla lega Al-Mg-Si-Zr avvenga a temperature via via inferiori all'aumentare della deformazione imposta e con energia di attivazione costante, in

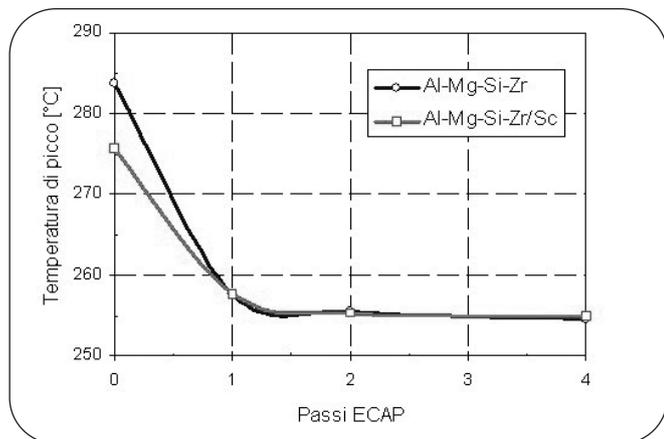


Fig. 12

Temperatura di picco della trasformazione associata alla precipitazione delle fasi metastabili β''/β' in funzione del numero di passi ECAP (velocità di riscaldamento: 20°C/min).

Peak temperatures associated to metastable β''/β' -phases precipitation as a function of ECAP passes (heating rate: 20°C/min).

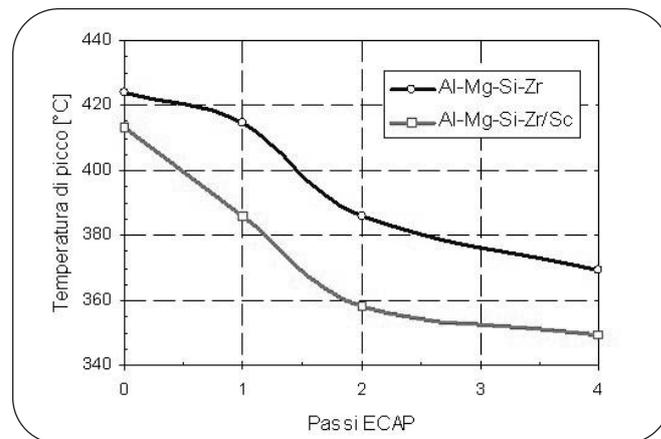
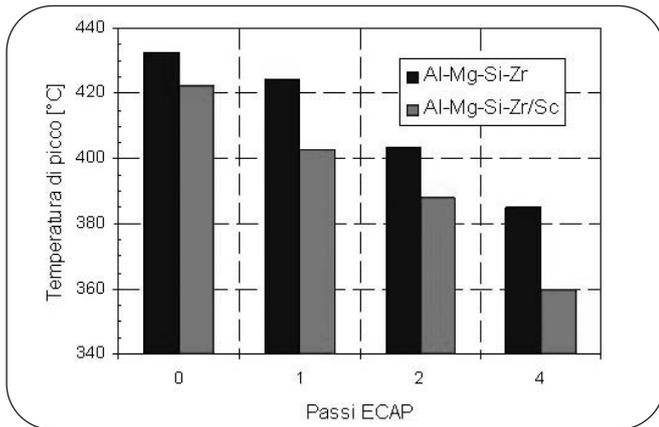


Fig. 13

Temperatura di picco della trasformazione associata alla precipitazione della fase d'equilibrio β in funzione del numero di passi ECAP (velocità di riscaldamento: 10°C/min).

Peak temperatures associated to equilibrium β -phase precipitation as a function of ECAP passes (heating rate: 10°C/min).



▲
Fig. 14

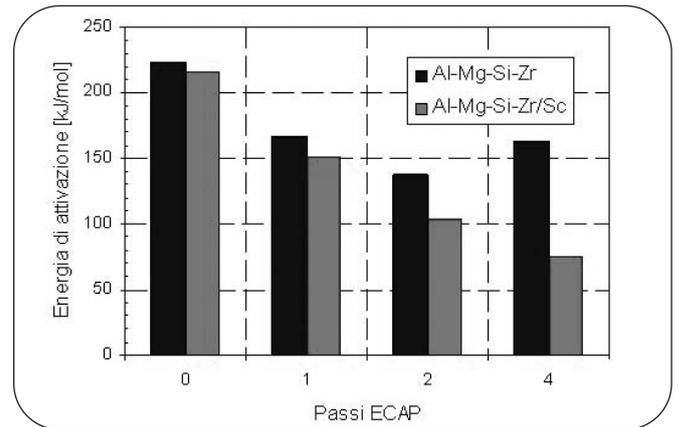
Temperatura di picco associata alla precipitazione della fase stabile β in funzione del numero di passi ECAP e del contenuto di Sc. Velocità di riscaldamento: 20°C/min.
Peak temperatures associated to equilibrium β -phase precipitation as a function of ECAP passes and Sc content (heating rate: 20°C/min).

accordo con quanto previsto dalle leggi fisiche di ricristallizzazione dei materiali incruditi.

DISCUSSIONE

Le notevoli proprietà meccaniche dei materiali a grano ultrafine prodotto per SPD sono normalmente attribuite al rafforzamento per affinamento del grano e per la maggiore attività delle dislocazioni [37, 38]. Un'ulteriore possibilità di miglioramento delle proprietà meccaniche è rappresentata dal rafforzamento per precipitazione, molto efficace nell'ostacolare il moto delle dislocazioni e quindi la deformazione plastica. Lavori recenti dimostrano come la combinazione di SPD su materiali solubilizzati seguiti da invecchiamenti a temperature relativamente basse sia uno strumento adeguato per migliorare le proprietà meccaniche a temperatura ambiente di molte leghe commerciali Al-Cu e Al-Mg-Si [12-14, 39, 40]. Tutti i dati sperimentali evidenziano come nelle leghe sottoposte a SPD le cinetiche di invecchiamento siano molto accelerate. Questo fenomeno è spiegato con riferimento alla rilevante frazione di bordi grano non in equilibrio e al gran numero di difetti reticolari che permettono un aumento significativo della diffusività degli elementi di lega.

Le analisi DSC eseguite confermano che la cinetica di invecchiamento e la sequenza di precipitazione sono modificate dall'applicazione del processo ECAP. In questo caso, lo spostamento dei picchi può essere interpretato in riferimento all'equilibrio Mg-Si. Secondo Gupta e collaboratori [2] un contenuto di Si in eccesso rispetto a quello necessario per formare Mg₂Si è responsabile di una separazione più netta tra il picco associato alla fase β'' e il picco associato alla fase β' , ed è inoltre in grado di sopprimere la formazione della fase stabile β negli ultimi stadi dell'invecchiamento. Sebbene nel presente lavoro l'eccesso di Si sia pari a 0,27%, minore rispetto all'1% dello studio appena citato, si può ritenere che la maggiore mobilità degli atomi in una struttura sottoposta a SPD non solo permetta un'accelerazione della cinetica di invecchiamento, ma renda anche più evidenti gli effetti dovuti alla composizione chimica. Le analisi DSC e TEM suggeriscono che, a causa del maggior contenuto di Si disponibile dovuto alla maggiore possibilità di diffusione, durante l'invecchiamento dopo il processo ECAP si può formare solo la fase β'' , mentre la precipitazione di β' è fortemente inibita, come osservato anche nel lavoro di Matsuda e collaboratori [4]. In questo lavoro, viene dimostrato come la precipitazione di fasi metastabili ricche di Si (Tipo-B e Tipo A) è in competizione con la precipitazione



▲
Fig. 15

Energia di attivazione associata alla precipitazione della fase stabile β in funzione del numero di passi ECAP e del contenuto di Sc.
Activation energy associated to equilibrium β -phase precipitation as a function of ECAP passes and Sc content.

ne di β' , e che la possibile diminuzione del contenuto di Si in matrice riduca anche la formazione della fase stabile β .

Per quanto concerne l'influenza dello Sc, al quale la letteratura attribuisce la capacità di aumentare la stabilità del grano e di accelerare il meccanismo di affinamento del grano in seguito a processi di SPD, anche in questo caso si osserva come solo la lega Al-Mg-Si-Zr mostri un picco di ricristallizzazione. È così confermato come la presenza di Sc e Zr sia efficace nel permettere al materiale di mantenere la struttura affinata del grano durante il trattamento di invecchiamento post-ECAP.

Le analisi calorimetriche permettono di evidenziare eventuali interazioni tra i dispersoidi coerenti Al₃(Sc,Zr_{1-x}) e i meccanismi di invecchiamento. Osservando le energie di attivazione associate ai picchi di precipitazione delle fasi indurenti (β'' e β') si può asserire che la presenza di Sc non induce effetti rilevanti, dal momento che i valori sono simili per entrambe le leghe.

Al contrario, lo Sc pare influenzare la precipitazione della fase stabile β , che appare nelle strutture sovrainvecchiate. Si può notare infatti come le temperature di picco (Fig. 14) e le energie di attivazione (Fig. 15) siano sistematicamente minori per la lega contenente Sc.

Sebbene occorrono analisi più approfondite per chiarire questo aspetto, si può supporre che i dispersoidi Al₃(Sc,Zr_{1-x}) possano favorire la nucleazione della fase β . A supporto di questa tesi si può citare il fatto che la perdita di coerenza dei precipitati contenenti Sc, che può avvenire nell'intervallo di temperatura 400-450°C [16,18], aumenta la possibilità di nucleazione eterogenea della fase β . Ci si può anche aspettare che un aumento della deformazione del reticolo, cosa che accade aumentando il numero di passi ECAP, tenda ad anticipare la temperatura di questa trasformazione. I dati sperimentali mostrano effettivamente questa tendenza.

CONCLUSIONI

È stato esaminata la cinetica di invecchiamento di due leghe ultrafini Al-Mg-Si-Zr con e senza aggiunta di Sc. I materiali, allo stato solubilizzato, sono stati sottoposti a passaggi ECAP. Sono state eseguite analisi DSC e osservazioni TEM per indagare l'effetto della presenza di Sc e delle deformazioni plastiche sulla cinetica di invecchiamento e sulla sequenza di precipitazione. I risultati possono essere così riassunti:

- la formazione di una struttura ultrafine a seguito di SPD non appare influenzata dalla presenza di Sc;
- la temperatura di precipitazione delle fasi metastabili indurenti β'' e β'

diminuisce significativamente all'aumentare dei passi ECAP, mentre non appare modificata dalla presenza dello Sc. Si suppone che la formazione dei precipitati β' sia soppressa o comunque inibita a causa della precipitazione competitiva di fasi ricche di Si nelle strutture deformate; - la precipitazione della fase stabile β , presente in strutture sovrainvecchiate, appare avvenire a temperature inferiori e con energie di attivazione ridotte all'aumentare della deformazione accumulata; - la precipitazione della fase β appare favorita dalla presenza di Sc, probabilmente perché i precipitati $Al_3(Sc,Zr_{1-x})$ ne favoriscono la nucleazione; - la lega Al-Mg-Si-Zr presenta un picco di ricristallizzazione a temperature di 310-340°C (in funzione della deformazione accumulata) non mostrato dalla lega contenente Sc.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.P. RINGER, K. HONO, *Mater. Charact.* 44 (2000) p. 101-131.
- [2] A.K. GUPTA, D.J. LLOYD, S.A. COURT, *Mater. Sci. Engng. A316* (2001) p. 11-17.
- [3] G.A. EDWARDS, K. STILLER, G.L. DUNLOP, M.J. COUPER, *Acta Mater.* 46 (1998) p.3893-3904.
- [4] K. MATSUDA, Y. SAKAGUCHI, Y. MIYATA, Y. UETANI, T. SATO, A. KAMIO, S. IKENO, *J. of Mater. Sci.* 35 (2000), p. 179-189.
- [5] M. TAEDA, F. OHUBO, T. SHIRAI, *J. of Mater. Sci.* 33 (1998) p. 2385-2390.
- [6] L. ZHEN, W.D. FEI, S.B. KANG, H.W. KIM, *J. of Mater. Sci.* 32 (1997), p. 1895-1902.
- [7] M. MURAYAMA, K. HONO, *Acta Mater.* 47 (2000), p. 179-189.
- [8] G. BIROLI, G. CAGLIOTI, L. MARTINI, G. RIONTINO, *Scripta Mater.* 39 (1998) p.197-203.
- [9] D.G. ESKIN, *J. of Mater. Sci.* 38 (2003) p. 279-290.
- [10] S.B. KANG, L. ZHEN, H.W. KIM, S.T. LEE, *Mater. Sci. Forum* 217-222 (1996) p. 827-832.
- [11] M. MURAYAMA, Z. HORITA, K. HONO, *Acta Mater.* 49 (2001) p. 21-29.
- [12] J.K. KIM, H.G. JEONG, S.I. HONG, Y.S. KIM, W.J. KIM, *Scripta Mater.* 45 (2001) p. 901-907.
- [13] W.J. KIM, C.S. CHUNG, D.S. MA, S.I. HONG, H.K. KIM, *Scripta Mater.* 49 (2003) p. 333-338.
- [14] G. ANGELLA, P. BASSANI, A. TUISSI, M. VEDANI, *Mater. Trans.* 45 (2004) p. 2282-2287.
- [15] V. OCENASEK, M. SLAMOVA, *Mater. Charact.* 47 (2001) p. 157-162.
- [16] M.J. JONES, F.J. HUMPHREYS, *Acta Mater.* 51 (2003) p. 2149-2159.
- [17] V.G. DAVYDOV, T.D. ROSTOVA, V.V. ZAKHAROV, Y.A. FILATOV, V.I. YELAGIN, *Mater. Sci. Engng. A280* (2000) p. 30-36.
- [18] J. ROYSET, N. RYUM, *Inter. Mater. Rev.* 50 (2005) p. 19-44.
- [19] J.D. ROBSON, *Acta Mater.* 52 (2004) p. 1409-1421.
- [20] J.D. ROBSON, P.B. PRANGNELL, *Mater. Sci. Engng. A352* (2003) p. 240-250.
- [21] Y.W. RIDDLE, T.H. SANDERS, *Metall. Mater. Trans.* 35A (2004) p. 341-350.
- [22] A. VINOGRADOV, A. WASHIKITA, K. KITAGAWA, V.I. KOPYLOV, *Mater. Sci. Engng. A349* (2003) p. 318-326.
- [23] K. FURUNO, H. AKAMATSU, K. OH-ISHI, M. FURUKAWA, Z. HORITA, T.G. LANGDON, *Acta Mater.* 52 (2004) p. 2497-2507.
- [24] H.B. GENG, S.B. KANG, B.K. MIN, *Mater. Sci. Engng. A373* (2004) p. 229-238.
- [25] S. LEE, A. UTSUNOMIYA, H. AKAMATSU, K. NEISHI, M. FURUKAWA, Z. HORITA, T.G. LANGDON, *Acta Mater.* 50 (2002) p. 553-564.
- [26] P.J. APPS, M. BERTA, P.B. PRANGNELL, *Acta Mater.* 53 (2005) p. 499-511.
- [27] K.T. PARK, D.Y. HWANG, Y.K. LEE, Y.K. KIM, D.H. SHIN, *Mater. Sci. Engng. A341* (2003) p. 273-281.
- [28] D.R. HERLING, M.T. SMITH, *Proc. Int. Symp. Ultrafine grained materials, Nashville* (2000), TMS Publisher (2000), p. 411-420.
- [29] Y. IWAHASHI, J. WANG, M. HORITA, M. NEMOTO, T.G. LANGDON, *Scripta Mater.* 35 (1996) p. 143-146.
- [30] H. TANAKA, *Thermochimica Acta*, 267 (1995) p. 29-44.
- [31] T. OZAWA, *Thermochimica Acta*, 355 (2000) p. 35-42.
- [32] M.J. STARINK, *Thermochimica Acta*, 404 (2003) p. 155-163.
- [33] S. VYAZOVKIN, *Thermochimica Acta*, 355 (2000) p.155-163.
- [34] Y. IWAHASHI, Z. HORITA, M. NEMOTO, T.G. LANGDON, *Acta Mater.* 45 (1997) p. 4733-4741.
- [35] K. NAKASHIMA, Z. HORITA, M. NEMOTO, T.G. LANGDON, *Acta Mater.* 46 (1998) p. 1589-1599.
- [36] A. GHOLINIA, P.B. PRANGNELL, M.V. MARKUSHEV, *Acta Mater.* 48 (2000), p. 1115-1130.
- [37] R.Z. VALIEV, R.K. ISLAMGALIEV, I.V. ALEXANDROV, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) p. 103-189.
- [38] M.A. MEYERS, A. MISHRA, D.J. BENSON, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) p. 427-556.
- [39] E. CERRI, P. LEO, *Mater. Sci. Engng. A410-411* (2005) p. 226-229.
- [40] N. TSUJI, T. IWATA, M. SATO, S. FUJIMOTO, Y. MINAMINO, *Sci. Techn. of Adv. Mater.* 5 (2004) p. 173-180.

ABSTRACT

AGING KINETICS IN ULTRAFINE ALUMINIUM ALLOYS

Keywords: aluminum alloys, aging, severe plastic deformation

Equal channel angular pressing (ECAP) was performed on solution annealed samples of Al-Mg-Si-Zr alloys, both in reference composition and with Sc addition, in order to achieve substantial grain refinement.

DSC analyses, carried out with heating rates ranging from 5 to 30°C/min, and TEM observations were performed to investigate the effect of Sc-addition and of severe plastic deformation on precipitation kinetics and on microstructure evolution.

Analyses of the peak positions, activation energies and precipitate morphology as a function of ECAP passes revealed large modifications of precipitation kinetics in the ultrafine-grained alloys with respect to the coarse-grained materials.

The precipitation of β'' and β' phases occurred at significantly lower temperatures with increasing ECAP strain. The formation of β' precipitates is

supposed to be suppressed or at least strongly reduced due to the expected precipitation of competing Si-rich phases in the heavily deformed alloy structure.

Formation of the stable β precipitates (Mg₂Si) during continuous heating in DSC tests revealed to be markedly anticipated and of decreasing intensity with increasing number of ECAP passes, owing to Si depletion from the matrix.

Sc did not significantly affect the precipitation behaviour in the transformation range concerned with peak aging treatments. On the other hand, Sc promoted slight modifications in the precipitation of equilibrium β phase, which corresponds to extensive overaging of the alloy. The reduction of the β peak temperatures and of the related activation energies were tentatively accounted for by increased nucleation favoured by the $Al_3(Sc,Zr_{1-x})$ precipitates.

The Sc-free alloy showed a recrystallization peak at temperatures ranging from 310°C to 340°C, depending on the strain accumulated by ECAP, while the Sc-containing alloy showed a greater grain stability.